

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2002296780
Publication date: 2002-10-09
Inventor: ODEMURA JUNJI; KAWAHARA KOHEI
Applicant: NIPPON ZEON CO
Classification:
- International: **C08K5/00; C08L45/00; C08L65/00; C08L101/02; G03F7/039; G03F7/40; H01L21/027; C08K5/00; C08L45/00; C08L65/00; C08L101/00; G03F7/039; G03F7/40; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/039; C08K5/00; C08L45/00; C08L65/00; C08L101/02; G03F7/40; H01L21/027**
- european:
Application number: JP20010100586 20010330
Priority number(s): JP20010100586 20010330

Report a data error here

Abstract of JP2002296780

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition excellent in various performances of flatness, heat resistance, transparency, chemical resistance or the like, having good degassing property and excellent low dielectric property which can easily form a hardened film in a fine pattern. **SOLUTION:** The photosensitive resin composition contains cyclic olefin polymers, a dissolution controlling agent, a photoacid generating agent and a crosslinking agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-296780
(P2002-296780A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	C 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 j
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	2 H 0 9 6
C 0 8 L 45/00		C 0 8 L 45/00	4 J 0 0 2
65/00		65/00	
101/02		101/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-100586 (P2001-100586)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 小出村 順司

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 川原 耕平

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(74) 代理人 10009/180

弁理士 前田 均 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性等の諸性能に優れるとともに、脱ガス性が良く、低誘電性に優れ、微細なパターン状硬化膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 環状オレフィン系重合体と、溶解制御剤と、光酸発生剤と、架橋剤とを含有する感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 環状オレフィン系重合体と、溶解制御剤と、光酸発生剤と、架橋剤とを含有する感光性樹脂組成物。

【請求項2】 重合性不飽和基を含有する環状オレフィン系重合体と、溶解制御剤と、光酸発生剤とを含有する感光性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物を架橋してなる硬化膜を有する電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、電子部品に用いられる保護膜等を形成するための材料、または層間絶縁膜、特に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の層間絶縁膜を形成するための材料として好適な低誘電性の感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品や、液晶ディスプレイ用カラーフィルターなどには、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面や配線を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための絶縁膜等が設けられている。また、薄膜トランジスタ型液晶表示素子や集積回路素子には、層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜が設けられている。しかし、従来知られている電子部品用の絶縁膜形成用の熱硬化性材料を用いて、例えば層間絶縁膜を形成する場合には、必要とするパターン形状の層間絶縁膜を得るための工程数が多く、しかも十分な平坦性を有する層間絶縁膜が得られないという問題があるため、微細なパターンニングが可能な新しい感光性絶縁膜形成材料の開発が求められてきた。また、近年、配線やデバイスの高密度化にともない、これらの材料に低誘電性が求められるようになってきた。

【0003】このような要求に対応して、エステル基含有のノルボルネン系単量体を開環重合し、水素添加した後、エステル基部分を加水分解して得られるアルカリ可溶性環状オレフィン重合体と、キノンジアジド化合物と、メチロールメラミン等の架橋剤とを含有する組成物が提案された(特開平10-307388号公報)。しかし、この組成物による被膜は電気特性に優れるものの、加熱時に変色及びガス生成が起きて透明性及び密着性に欠けることがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、平坦性、耐熱性、低誘電性、耐薬品性等の諸性能のバランスに優れるとともに、脱ガス性が良く、密着性及び透明性に優れ、微細なパターン状硬化膜を容易に形成することができるポジ型感光性樹脂組成物を提供することにある。本発明者らは、上記目的を達成するべく検討した結

果、環状オレフィン系重合体と、そのアルカリ水性液に対する溶解性を制御する溶解制御剤と、光酸発生剤とを有し、架橋体を形成し得る組成物を用いることによって、本発明の目的を達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、(1)環状オレフィン系重合体と、溶解制御剤と、光酸発生剤と、架橋剤とを含有する感光性樹脂組成物(第一発明組成物)、(2)重合性不飽和基を含有する環状オレフィン系重合体と、溶解制御剤と、光酸発生剤とを含有する感光性樹脂組成物(第二発明組成物)、及び、(3)上記(1)又は(2)記載の感光性樹脂組成物を架橋してなる硬化膜を有する電子部品、が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明(上記第一発明又は第二発明及びこれらを用いてなる硬化膜を有する電子部品の発明)で使用する環状オレフィン系重合体は、脂環式構造を有するオレフィン(以下、「環状オレフィン」ということがある。)由来の繰返し単位を含有する重合体である。脂環式構造としては、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造などが挙げられるが、機械的強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造、殊にノルボルナン構造が好ましい。また、脂環式構造としては、単環及び多環(縮合多環、橋架け環、これらの組み合わせ多環など)が挙げられる。脂環式構造を構成する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4~30個、好ましくは5~20個、より好ましくは5~15個の範囲であるときに、機械的強度、耐熱性、及び成形性の諸特性が高度にバランスされ好適である。また、本発明で使用される環状オレフィン系重合体は、通常、熱可塑性のものである。

【0007】環状オレフィン系重合体中の環状オレフィン由来の繰返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常30~100重量%、好ましくは50~100重量%、より好ましくは70~100重量%である。環状オレフィン由来の繰返し単位の割合が過度に少ないと、耐熱性に劣り好ましくない。

【0008】環状オレフィン系重合体は、通常、環状オレフィンを付加重合又は開環重合し、必要に応じて不飽和結合部分を水素化することによって得られる。或いは、環状オレフィン系重合体は、芳香族オレフィンを付加重合し、該重合体の芳香環部分を水素化することによって得られる。

【0009】環状オレフィン系重合体を得るために使用される環状オレフィンとしては、ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン(慣用名:ノルボルネン)、5-メチル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-ジメチル-ビスクロ〔2.2.1〕-ヘプ

ト-2-エン、5-エチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、

【0010】5-プロピル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-メトキシ-カルビニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、

【0011】ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-1-プロピルビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシ-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ〔2. 2. 1〕-ヘプト-2-エン、

【0012】トリシクロ〔4. 3. 0. 12. 5〕デカ-3, 7-ジエン(慣用名: ジシクロペンタジエン)、トリシクロ〔4. 3. 0. 12. 5〕デカ-3-エン、トリシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕ウンデカ-3, 7-ジエン、トリシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕ウンデカ-3, 8-ジエン、トリシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕ウンデカ-3-エン、テトラシクロ〔7. 4. 0. 11. 0. 13〕02. 7〕トリデカ-2, 4, 6-11-テトラエン(別名: 1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン)、テトラシクロ〔8. 4. 0. 11. 1. 14〕02. 8〕テトラデカ-3, 5, 7, 12-11-テトラエン(別名: 1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン)、

【0013】テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕

17. 10〕ドデカ-3-エン(慣用名: テトラシクロドセン)、8-メチル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、8-プロピル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、8-カルボキシ-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、

【0014】8-シクロペンチル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、8-シクロヘキセニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ〔4. 4. 0. 12. 5〕17. 10〕ドデカ-3-エン、ペンタシクロ〔6. 5. 1. 13. 6〕02. 7〕09. 13〕ペンタデカ-3, 10-ジエン、ペンタシクロ〔7. 4. 0. 13. 6〕11. 0. 13〕02. 7〕ペンタデカ-4, 11-ジエン、

【0015】5-フェニルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、テトラシクロ〔6. 5. 0. 12. 5〕08. 13〕トリデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン(1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレンともいう)、テトラシクロ〔6. 6. 0. 12. 5〕18. 13〕テトラデカ-3, 8, 10, 12-テトラエン(1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセンともいう)のごときノルボルネン系単量体;

【0016】シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン、シクロヘプテンのごとき単環のシクロアルケン; ビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサンのごときビニル系脂環式炭化水素系単量体; シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンのごとき脂環式共役ジエン系モノマー; などが

挙げられる。

【0017】芳香族オレフィンとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

【0018】環状オレフィン及び／又は芳香族オレフィンは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。環状オレフィン系重合体は、前記環状オレフィン及び／又は芳香族オレフィンと、これらと共重合可能な単量体とを共重合して得られるものであってもよい。環状オレフィン又は芳香族オレフィンと共重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは α -オレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。なお、 α -オレフィンには、環状オレフィンの開環共重合に使用されると分子量調整剤として機能するものもある。

【0019】環状オレフィン又は／及び芳香族オレフィンの重合方法及び必要に応じて行われる水素添加の方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。環状オレフィン系重合体としては、例えば、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、単環シクロアルケン重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物が好ましく、特にノルボルネン系単量体の開環重合体の水素添加物が好ましい。前記の環状オレフィン系重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0020】本発明で使用する環状オレフィン系重合体は、アルカリ水性液に対して可溶性であっても、不溶性であってもよい。環状オレフィン系重合体がアルカリ可溶性である場合は、少なくとも極性基を含有することが好ましい。かかる極性基としては、ヒドロキシル基、カ

ルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、酸無水物基などが挙げられる。これらの極性基のなかでも、カルボキシル基、エステル基、アミド基、酸無水物基、ヒドロキシル基などの酸性基又は酸誘導体型残基が好ましい。

【0021】環状オレフィン系重合体に極性基を導入するためには、例えば、該官能基を有する単量体を(共)重合成分として(共)重合することによって、又は、前記の単量体を重合して得られた環状オレフィン系重合体に極性基含有化合物を変性反応によってグラフト変性することによって行うことができる。本発明においては後者の変性反応によって得られるものが好適である。

【0022】極性基を有する化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、エンドシス-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸、メチル-エンドシス-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸化合物及びこれらのエステル又はアミド；無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸、ブテニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水シトラコン酸などの不飽和カルボン酸無水物などが挙げられる。

【0023】環状オレフィン系重合体と極性基を有する化合物との変性反応は、公知の方法によって行うことができる。該変性反応は、通常、ラジカル開始剤の存在下に環状オレフィン系重合体と極性基を有する化合物とを共存させることにより行う。ラジカル開始剤としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクロロベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルsec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、tert-ブチルペルジエチルアセテートなどを挙げることができる。また、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどのアゾ化合物を挙げることができる。これらラジカル開始剤のうち有機ペルオキシド、有機ペルエステルなどが好適に使用される。これらのラジカル開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。ラジカル開始剤の使用割合は、環状オレフィン系重合体100重量部に対して通常0.001~50重量部、好ましくは0.01~40重量部、より好ましくは0.1~30重量部の範囲である。

【0024】変性反応の条件は、特に限定されず、例えば、反応温度は、通常0~400℃、好ましくは60~300℃、より好ましくは80~200℃で、反応時間

は、通常1分～24時間、好ましくは30分～10時間の範囲である。変性率は、重合体がアルカリ可溶性を呈する程度にすることが好ましい。アルカリ可溶性を呈するためには、重合体中の総単量体単位数を基準として、通常10～200モル%、好ましくは30～150モル%、より好ましくは50～100モル%、特に好ましくは60～80モル%の範囲である。変性率がこの範囲にあるときに、低誘電性、透明性、耐熱性、耐溶剤性、現像性及び表面硬度特性等の特性が高度にバランスされ好適である。

【0025】変性率は、 $\text{変性率} = X \times 100 (\%)$ で表される値であり、 $^1\text{H-NMR}$ 測定に基づき算出することができる。すなわち、 $^1\text{H-NMR}$ 測定データから極性基含有不飽和化合物由来の水素のピーク面積の総和Aと、環状オレフィン系重合体グラフト変性物中の環状オレフィン系重合体由来の水素のピーク面積の総和Bをそれぞれ求める。重合体変性反応で反応した極性基含有不飽和化合物1分子が有する水素原子数をC、環状オレフィン系重合体の単量体1単位が有する水素原子をDとすると、

$$(D - X) / (C \times X) = B / A$$

の関係がある。この式から変性率X(%)を知ることができる。例えば、極性基含有不飽和化合物が無水マレイン酸の場合は、Cは3であり、環状オレフィン系重合体がエチルテトラドセン開環重合体水素化物の場合は、Dは22である。

【0026】本発明に使用される環状オレフィン系重合体が、酸無水物基を有する化合物又はエステル基を有する化合物を環状オレフィン系重合体に変性させたものである場合には、変性反応で導入された酸無水物基又はエステル基を加水分解又はアミド化することが好ましい。加水分解又はアミド化するために使用する化合物として、水；メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、ビニルアミン；ジメチルアミン、ジプロピルアミンのごときアミン；などが挙げられる。これらのうち、第一級アミン、殊に不飽和炭素-炭素結合を有する第一級アミンが好ましい。また、加水分解又はアミド化を促進させるために使用する化合物として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン；トリフェニルホスフィン等が挙げられる。これらのうち、金属水酸化物が好ましい。

【0027】本第二発明組成物において使用される重合性不飽和基を含有する環状オレフィン系重合体における、重合性不飽和基の代表例としては、炭素-炭素不飽和と二重結合を有する官能基が挙げられる。具体的には、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。これらの重合性不飽和基を環状オレフィン系重合体に含有させる方法としては、例えば、重合性不飽和基を有する単量体を(共)重合成分として

(共)重合する方法、又は、前記の単量体を重合して得られた環状オレフィン系重合体に、重合性不飽和基含有化合物を変性反応によって付加する方法が挙げられる。本第二発明組成物においては後者の変性反応による方法が好適である。変性反応で重合性不飽和基を含有させるためには、環状オレフィン系重合体として、酸性基又は酸誘導体型残基を有するものを用いることが好ましい。酸性基又は酸誘導体型残基があることによって重合性不飽和基を有する化合物が変性反応しやすくなる。

【0028】変性反応に用いられる重合性不飽和基含有化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセドールジ(メタ)アクリレート、3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートのごときヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート類；p-アミノ安息香酸(メタ)アクリロイルエタノールエステル、p-アミノ安息香酸トリス(メタ)アクリロイルペンタエリスリトールエステルのときアミノ基を有する(メタ)アクリレート類；グリシジル(メタ)アクリレート、シクロヘキセンオキサイド(メタ)アクリレート(ダイセル社製 M-100、A200)のごときエポキシ基を有する(メタ)アクリレート類；などの(メタ)アクリレート；

【0029】エチレングリコールビニルエーテルのごときヒドロキシル基を有するビニルエーテル類；グリシジルビニルエーテル、グリシジルビニルベンジルエーテルのごときエポキシ基を有するビニルエーテル類；アリルグリシジルエーテル；ビニルフェノールのごときヒドロキシル基を有するビニル化合物類；4-ビニル-1-シクロヘキセン-1，2-エポキシドのごときエポキシ基を有するビニル化合物類；4-ビニルアニリンのごときアミノ基を有するビニル類；アリルアルコール、アリルフェノールのごときヒドロキシル基を有するアリル化合物類；アリルグリシジルエーテルのごときエポキシ基を有するアリル化合物類；アリルアミン、アリルアニリンのごときアミノ基を有するアリル化合物類；などが挙げられる。重合性不飽和基を有する化合物による変性反応は、公知の方法によって行うことができる。該変性反応は、通常、乾燥した溶媒中で反応温度0～100℃、好ましくは25～80℃の範囲で行う。また、反応促進のためにアミン系又はリン系の触媒を用いることができる。さらにゲル化を抑制するために重合禁止剤(ハイド

ロキノン類等)を添加することもできる。

【0030】本発明組成物に使用される環状オレフィン系重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、トルエン、テトラヒドロフラン (THF)、クロロホルム、ジメチルアセトアミドなどを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) で、通常3,000~500,000、好ましくは5,000~100,000、より好ましくは7,000~50,000の範囲である。環状オレフィン系重合体の重量平均分子量 (Mw) がこの範囲にあるときに、現像性、平坦性、耐溶剤性、耐熱性及び強度特性に特に優れ好適である。本発明に使用される環状オレフィン系重合体のガラス転移温度は、格別な限定はないが、通常50℃以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上であるときに耐熱性に優れ好適である。

【0031】本発明で用いる溶解制御剤は、環状オレフィン系重合体のアルカリ水性液に対する溶解性を制御する性質を有する。溶解制御剤は酸解離性基を有する疎水性の物質であるが、後述の光酸発生剤が酸を生成することにより、酸解離性基が解離して親水性に変わる。溶解制御剤は、疎水性の物質である間は環状オレフィン系重合体のアルカリ水性液に対する溶解性を抑止し、親水性に変わると環状オレフィン系重合体の溶解性を促進する。すなわち、当初、溶解制御剤は環状オレフィン系重合体と混合された状態では、アルカリ水性液を寄せつけず、そのため溶解抑制剤として働く。一方、酸が供給されると溶解制御剤は親水性に変じてアルカリ水性液を呼び込むので、環状オレフィン系重合体をアルカリ水性液に分散させる作用を有する。このとき、環状オレフィン系重合体がアルカリ可溶性極性基を有すると、容易にアルカリ水性液に流出するので好ましい。このように、酸の供給を受けると溶解制御剤は溶解促進剤として働く。かかる溶解制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシ基等の酸性官能基に、酸の存在下で解離する1種以上の基 (以下、「酸解離性基」という。)を導入した化合物を挙げることができる。このような酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、シリル基、1-分岐アルキル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等の酸解離性基等を挙げることができる。

【0032】前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジ

ル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基等を挙げることができる。また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基等を挙げることができる。また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

【0033】また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、メシル基等を挙げることができる。前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基等の脂環式骨格を有する基のほか、テトラヒドロピラニル基、メチルテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、メチルテトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基等を挙げることができる。これらの酸解離性基のうち、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、t-ブチル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、メチルテトラヒドロピラ

ニル基、テトラヒドロフラニル基、メチルテトラヒドロフラニル基等が好ましい。

【0034】溶解制御剤は、低分子化合物のものと高分子化合物のものがある。溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また、低分子化合物と高分子化合物とを併用することもできる。本発

明においては高分子化合物からなる溶解制御剤が好ましい。低分子化合物の具体例としては、下記式(1)～(5)で表される化合物を挙げることができる。

【0035】

【化1】

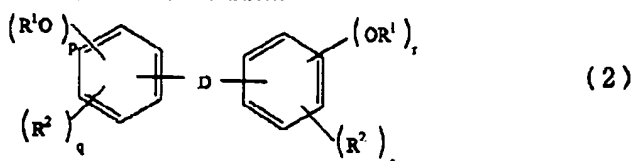


【0036】〔式(1)において、 R^1 は置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基又は環式酸解離性基を示し、複数存在する R^1 は相互に同一でも異なってもよく、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基、フェニル基または1-ナフチル基を示し、複数存

在する R^2 は相互に同一でも異なってもよく、 p は1以上の整数、 q は0以上の整数で、 $p+q \leq 6$ である。〕

【0037】

【化2】



【0038】〔式(2)において、 R^1 および R^2 は式(1)と同義であり、 D は単結合、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CR_2-$ (但し、2つの R は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～11のアシル基、フェニル基又はナフチル基を示す。)又は、

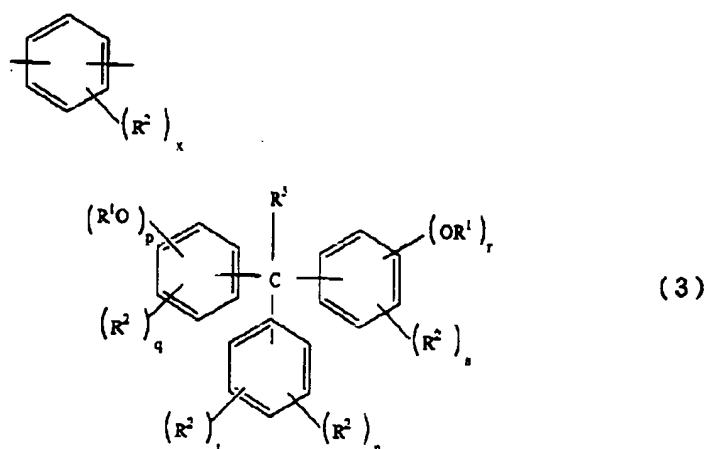
【0040】(但し、 R^2 は前記に同じであり、 x は0～4の整数である。)を示し、 p 、 q 、 r 及び s はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $p+r \geq 1$ である。〕

【0041】

【化4】

【0039】

【化3】

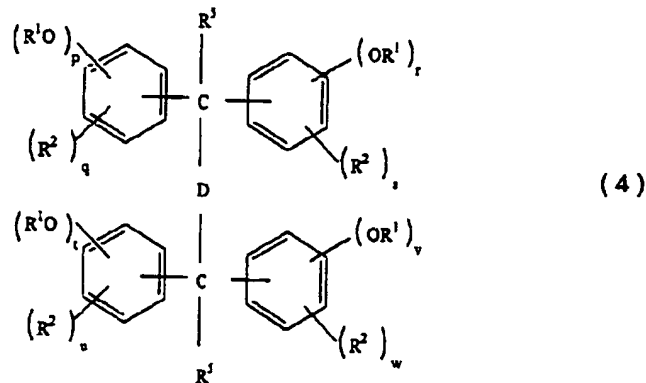


【0042】〔式(3)において、 R^1 および R^2 は式(1)と同義であり、 R^5 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し、 p 、 q 、

r 、 s 、 t 及び u はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $p+r+t \geq 1$ である。〕

【0043】

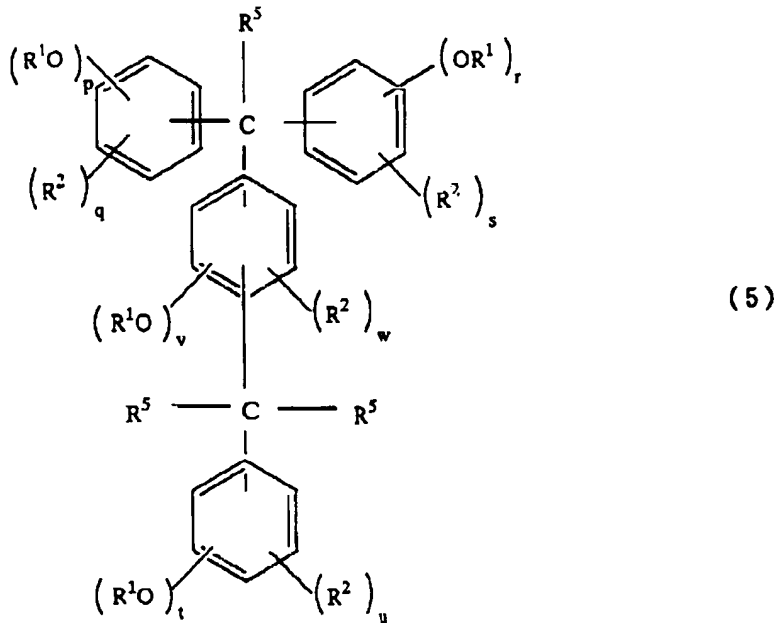
【化5】



【0044】〔式(4)において、 R^1 および R^2 は式(1)と同義であり、 D は式(2)と同義であり、 R^5 は式(3)と同義であり、複数存在する R^5 は相互に同一でも異なってもよく、 p, q, r, s, t, u, v 及び w はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5, r+s \leq 5, t+u \leq 5, v+w \leq 5, p+r+t+v \geq 1$ である。〕

【0045】

【化6】



【0046】〔式(5)において、 R^1 及び R^2 は式(1)と同義であり、 R^5 は式(3)と同義であり、複数存在する R^5 は相互に同一でも異なってもよく、 p, q, r, s, t, u, v 及び w はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5, r+s \leq 5, t+u \leq 5, v+w \leq 4, p+r+t+v \geq 1$ である。〕

【0047】また、高分子の溶解制御剤としては、例えば、酸解離性基含有樹脂を使用することができる。酸解離性基含有樹脂としては、例えば、下記酸解離性基含有樹脂(I)、酸解離性基含有樹脂(II)等を挙げることができる。酸解離性基含有樹脂(I)は、フェノール性水酸基、ナフトール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上含有するアルカリ可溶性樹脂中の該酸性官能基の水素原子を、1種以上の酸解離性基で置換

した構造を有する樹脂で、側鎖を有することもある直鎖状重合体からなり、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。ここで「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有する感光性樹脂組成物を用いて絶縁性パターン被膜を形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。酸解離性基含有樹脂(II)は、主鎖に脂環式骨格を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂で、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂である。

【0048】酸解離性基含有樹脂(I)における酸解離性基(以下、「酸解離性基(i)」という。)として

は、上記した置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。酸解離性基含有樹脂(I)における酸解離性基(i)の含有率(酸解離性基含有樹脂中の酸性官能基と酸解離性基(i)との合計数に対する酸解離性基数の割合)は、好ましくは5~100%、さらに好ましくは20~100%である。この場合、酸解離性基(i)の含有率が小さすぎるとパターン解像度が低下するおそれがある。

【0049】酸解離性基含有樹脂(I)の製造法としては、例えば、(イ)予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基(i)を導入する方法、(ロ)1種以上の酸解離性基(i)を有する重合性不飽和化合物を(共)重合する方法、(ハ)1種以上の酸解離性基(i)を有する重縮合性成分を(共)重縮合する方法等を挙げることができる。酸解離性基含有樹脂(I)の製造法(イ)に使用されるアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、酸性官能基を有する繰返し単位を1種以上有する付加重合系樹脂あるいは重縮合系樹脂を挙げることができる。付加重合系のアルカリ可溶性樹脂における酸性官能基を有する繰返し単位としては、例えば、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-カルボキシスチレン、p-(2-カルボキシエチル)スチレン、p-カルボキシメトキシスチレン、p-(2-カルボキシエトキシ)スチレン、p-カルボキシメチルカルボニルオキシスチレン等の(α -メチル)スチレン誘導体；2-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、7-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、3-ヒドロキシ-1-イソプロベニルナフタレン、8-ヒドロキシ-1-イソプロベニルナフタレン、4-カルボキシ-1-ビニルナフタレン、7-カルボキシ-1-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン誘導体あるいはイソプロベニルナフタレン誘導体；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、けい皮酸等の不飽和カルボン酸類；(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシブチル等のカルボキシル基含有不飽和カルボン酸エステル類等の酸性官能基を有する重合性不飽和化合物中の重合性不飽和結合が開裂した単位を挙げることができる。これらの繰返し単位のうち、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-カルボキシスチレン、(メタ)アクリル酸等の重合性不飽和結合が開裂した単位が好ましい。

【0050】付加重合系のアルカリ可溶性樹脂は、酸性官能基を有する繰返し単位のみから構成されていてもよいが、得られる樹脂がアルカリ可溶性である限り、他の

重合性不飽和化合物の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位を1種以上含有することができる。前記他の重合性不飽和化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチル-1-ビニルナフタレン、1-イソプロベニルナフタレン、4-クロロ-1-ビニルナフタレン、5-メトキシ-1-ビニルナフタレン等のビニル芳香族化合物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；

【0051】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド等の不飽和アミド化合物；N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物等を挙げることができる。これらの他の重合性不飽和化合物のうち、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルや、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル等のエステル基中に脂環式骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類等が好ましい。

【0052】また、前記重縮合系のアルカリ可溶性樹脂は、1種以上のフェノール類と1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成しうる重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合の水性液中で重縮合することによって製造することができる。前記フェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、レゾルシノール、カテコール、ピロガロール、1-ナフトール、2-ナフトール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、バラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。付加重合系および重縮合系のアルカリ可溶性樹脂における酸性官能基を有する繰返し単位の含有率は、該繰返し単位および

他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、通常、10～100モル%、好ましくは15～100モル%である。

【0053】酸解離性基含有樹脂(i)の製造法(ロ)に使用される、酸解離性基(i)を有する重合性不飽和化合物としては、例えば、前記(i)の方法で例示した酸性官能基を有する重合性不飽和化合物中の該酸性官能基の水素原子を、酸解離性基(i)で置換した化合物を挙げることができ、また、酸解離性基含有樹脂(I)の製造法(ハ)に使用される酸解離性基(i)を有する重合性成分としては、例えば、前記酸解離性基含有樹脂(I)の製造法(イ)で例示したフェノール類のフェノール性水酸基の水素原子を酸解離性基(i)で置換した化合物とアルデヒド類とを挙げることができる。製造法(ロ)あるいは製造法(ハ)においても、酸解離性基(i)を有する重合性不飽和化合物あるいは酸解離性基(i)を有する重合性成分以外に、他の重合性不飽和化合物あるいは他の重合性成分を、通常、60重量%以下、好ましくは50重量%以下の量で使用することもできる。酸解離性基含有樹脂(I)の製造法(イ)における付加重合系のアルカリ可溶性樹脂を製造する際の重合、および、同製造法(ロ)における重合は、例えば、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができる。

【0054】酸解離性基含有樹脂(I)の具体例としては、4-tert-ブトキシスチレン/4-ヒドロキシスチレン共重合体、4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン/4-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(1-エトキシエトキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(1-n-ブトキシエトキシ)スチレン/4-ヒドロキシスチレン共重合体、4-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/4-ヒドロキシスチレン共重合体等のスチレン系樹脂；4-tert-ブトキシ-1-ビニルナフタレン/4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン共重合体、4-tert-ブトキシカルボニルオキシ-1-ビニルナフタレン/4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン共重合体等のビニルナフタレン系樹脂；

【0055】(メタ)アクリル酸tert-ブチル/(メタ)アクリル酸メチル共重合体、(メタ)アクリル酸tert-ブチル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸tert-ブトキシカルボニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸

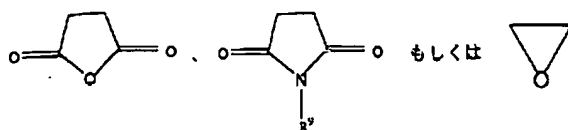
テトラヒドロピラニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸メチルテトラヒドロフラニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸tert-ブチル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル共重合体、(メタ)アクリル酸tert-ブトキシカルボニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル共重合体、(メタ)アクリル酸テトラヒドロピラニル/(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル/(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル共重合体、等の(メタ)アクリル系樹脂等が挙げられる。

【0056】次に、酸解離性基含有樹脂(II)における脂環式骨格としては、例えば、シクロアルカン類に由来する骨格のように単環でも、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、テトラシクロ[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]ドデカン等に由来する骨格のように多環でもよい。酸解離性基含有樹脂(II)における酸解離性基は、適宜の位置に存在することができるが、前記脂環式骨格に存在することが好ましい。また、前記脂環式骨格は、酸解離性基以外の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基等を1種以上有することもできる。酸解離性基含有樹脂(II)としては、前記環状オレフィン系重合体を得るための環状オレフィンとして挙げた中のノルボルネン系単量体由来の繰返し単位を1種以上有する樹脂が好ましい。

【0057】ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位における酸解離性基(以下、「酸解離性基(ii)」という。)としては、 $-R^6-COOR^7$ 、 $-R^6-OCOR^8$ もしくは $-R^6-CN$ {但し、 R^6 は $-(CH_2)_i-$ を示す。iは0～4の整数であり、 R^7 は炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、カルボブトキシメチル基、カルボブトキシエチル基、カルボブトキシプロピル基もしくはトリアルキシルシリル基(但し、アルキル基の炭素数は1～4である。)}を示す。 R^8 は炭素数1～10の炭化水素基または炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基を示す。}、または脂環式骨格中の炭素原子と結合して形成した、下式で表される含酸素複素環構造あるいは含窒素複素環構造が好ましい。

【0058】

【化7】



【0059】(但し、R⁹ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基もしくは炭素数1～4の-SO₂ R¹⁰ (但し、R¹⁰ は炭素数1～4のアルキル基もしくは炭素数1～4のハロゲン化アルキル基である。)を示す。)

【0060】酸解離性基 (ii) において、-R⁶ COOR⁷ としては、例えば、メトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル基等の(シクロ)アルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、4-*t*-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基；

【0061】メトキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、2-メチルプロポキシカルボニルメチル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基等の(シクロ)アルコキシカルボニルメチル基；フェノキシカルボニルメチル基、1-ナフチルオキシカルボニルメチル基等のアリーロキシカルボニルメチル基；ベンジルオキシカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニルメチル基等のアラルキルオキシカルボニルメチル基；2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-*n*-プロポキシカルボニルエチル基、2-(2-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-(1-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基等の(シクロ)アルコキシカルボニルエチル基；2-フェノキシカルボニルエチル基、2-(1-ナフチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アリーロキシカルボニルエチル基；2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-(4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル)エチル基等の2-アラルキルオキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

【0062】また、-R⁶ OCOR⁸ としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、バレリルオキシ基、カプロイルオキシ基、オクタノイルオキ

シ基、デカノイルオキシ基、ウンデカノイルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシ基等の(シクロ)アシロキシ基；ベンゾイルオキシ基、4-*t*-ブチルベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基等のアリールカルボニルオキシ基；ベンジルカルボニルオキシ基、4-*t*-ブチルベンジルカルボニルオキシ基等のアラルキルカルボニルオキシ基；アセチルオキシカルボニルメチル基、プロピオニルオキシカルボニルメチル基、バレリルオキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルカルボニルオキシメチル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシメチル基等の(シクロ)アシロキシメチル基；ベンゾイルオキシメチル基、1-ナフトイルオキシメチル基等のアリールカルボニルオキシメチル基；ベンジルカルボニルオキシメチル基、4-*t*-ブチルベンジルカルボニルオキシメチル基等のアラルキルカルボニルオキシメチル基；2-アセチルオキシエチル基、2-バレリルオキシエチル基、2-シクロヘキシルカルボニルオキシエチル基、2-(4-*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシ)エチル基等の2-(シクロ)アシロキシエチル基；2-ベンゾイルオキシエチル基、2-(1-ナフトイルオキシ)エチル基等の2-アリールカルボニルオキシエチル基；2-ベンジルカルボニルオキシエチル基、2-(4-*t*-ブチルベンジルカルボニルオキシ)エチル基等の2-アラルキルカルボニルオキシエチル基等を挙げることができる。また、-R⁶ CN としては、例えば、シアノ基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、2-シアノプロピル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等を挙げることができる。これらの酸解離性基 (ii) のうち、-R⁶ COOR⁷ が好ましく、さらに好ましくは-COOR⁷ であり、特に好ましくはメトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基等である。

【0063】さらに、ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位の脂環式骨格の置換基のハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができ、また炭素数1～10の1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の(シクロ)アルキル基；フェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、1-ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、4-*t*-ブチルベンジル基等のアラルキル基等を挙げることができ、また炭素数1～10の1価のハロゲン

化炭化水素基としては、例えば、前記炭素数1～10の1価の炭化水素基のハロゲン化誘導体を挙げることができる。

【0064】酸解離性基含有樹脂(ii)は、例えば、下記(ニ)～(チ)の方法により製造することができる。

(ニ)：酸解離性基(ii)含有ノルボルネン誘導体(以下、「ノルボルネン誘導体(α)」)と記す。)を、場合により、開環共重合可能な他の不飽和脂環式化合物とともに、開環(共)重合する方法、

(ホ)：ノルボルネン誘導体(α)と、エチレン、無水マレイン酸等の共重合可能な単量体とを付加共重合する方法、

(ヘ)：前記(ニ)または(ホ)の方法により得られた樹脂を、常法により部分的に加水分解および/または加溶媒分解する方法、

(ト)：前記(ヘ)の方法により得られた樹脂中の酸性官能基の少なくとも一部に、常法により酸解離性基(ii)を導入する方法、

(チ)：酸解離性基(ii)含有ノルボルネン誘導体中の該酸解離性基(ii)が解離した酸性官能基を含有するノルボルネン誘導体(以下、「ノルボルネン誘導体(β)」)と記す。)を、開環(共)重合あるいは付加共重合して得られた(共)重合体中の該酸性官能基の少なくとも一部に、常法により酸解離性基(ii)を導入する方法、などが挙げられる。

【0065】本発明に用いる光酸発生剤は、光に感応してプレンステッド酸又はレイス酸を生成する物質である。光の照射によって生成したプレンステッド酸又はレイス酸は、溶解制御剤の酸解離性基を酸性官能基に変える。溶解制御剤は、酸性官能基を持つことにより、それまで親油性ゆえに寄せ付けなかったアルカリ水性液を呼び込む作用を顕わすようになる。光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、 α 、 α -ビス(スルホニル)ジアゾメタン化合物、 α -カルボニル- α -スルホニル-ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物などの中から選ばれる。

【0066】オニウム塩の具体例としては、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキソニウム塩等でアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、ヘテロ環状基を有するものが挙げられ、特にスルホニウム塩が好ましい。これらオニウム塩の対アニオンは、特に限定されず、例えば、アンチモン酸、硼素酸、砒素酸、磷酸、スルホン酸、カルボン酸、あるいはこれらのハロゲン化物が挙げられ、特にアンチモン酸が好ましい。具体例としては、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0067】ハロゲン化有機化合物の具体例としては、

ハロゲン含有オキサジアゾール化合物、ハロゲン含有トリアジン化合物、ハロゲン含有アセトフェノン化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン化合物、ハロゲン含有スルホキサイド化合物、ハロゲン含有スルホン化合物、ハロゲン含有チアゾール化合物、ハロゲン含有オキサゾール化合物、ハロゲン含有トリアゾール化合物、ハロゲン含有2-ピロン化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、ハロゲン含有ヘテロ環状化合物、スルフェニルハライド化合物などを挙げることができる。さらに、ハロゲン化有機化合物としては、トリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジブromo-3-クロロプロピル)ホスフェート、クロロテトラブプロモエタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブプロモベンゼン、ヘキサブプロモシクロデカン、ヘキサブプロモビフェニル、トリブロモフェニルアリルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブプロモビスフェノールA、ビス(ブromoエチルエーテル)テトラブプロモビスフェノールA、ビス(クロロエチルエーテル)テトラクロロビスフェノールAなどが挙げられる。これらの光酸発生剤は、単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。光酸発生剤の量は、環状オレフィン系重合体100重量部に対して、通常、0.5～20重量部であり、好ましくは1～15重量部、特に好ましくは1～10重量部である。光酸発生剤が少なすぎると環状オレフィン系重合体がアルカリ水性液に対して分散性又は溶解性を発現しないおそれがあり、逆に、光酸発生剤が多すぎると、パターン形成が少なくなる可能性がある。

【0068】本第一発明組成物に必須成分として用いられる架橋剤としては、重合性不飽和基含有架橋剤、及び、酸性基、酸誘導体型残基、水酸基などへの反応性を有する官能基反応性架橋剤が挙げられる。尚、これらの架橋剤は、第二発明組成物においても添加することができる。重合性不飽和基含有架橋剤の例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エポキシアクリレート樹脂類(EH-1001、ES-4004、EX-C106、EX-C300、EX-C501、EX-0202、EX-5000など、共栄化学社製)、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシ

アムレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。これらのうち、カルボキシル基や水酸基などのアルカリ可溶性官能基を有する架橋剤は、感光性樹脂組成物のアルカリ現像性を高めることができ好ましい。また、脂環式構造を有するものも好ましい。本第一発明組成物における重合性不飽和基含有架橋剤の配合量は、環状オレフィン系重合体100重量部に対して、通常、1~100重量部、好ましくは5~50重量部、さらに好ましくは10~30重量部である。この範囲で重合性不飽和基含有架橋剤を使用することによって、解像度を向上させることができる。

【0069】官能基反応性架橋剤の具体例として、住友バイエルンウレタン社製のスミジュールN-75、スミジュールN3200、スミジュールHT、スミジュールN3500、デスモジュールN3400、デスモジュールBL3175、デスモジュールE3265などのヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート；デスモジュールBL4165、デスモジュールZ4370、デスモジュールE41、デスモジュールTPLS2135、デスモジュールTPLS2078、クラレンUI、クラレンTPLS2147などのイソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート；スミジュールL、スミジュールL1375、スミジュールL1365、デスモジュールIL、SBUイソシアネート0817、スミジュールFL-2、スミジュールFL-3、スミジュールFL-4、デスモジュールHL、デスモジュールAPステابل、デスモジュールCTステابل、デスモジュールBL1100、デスモジュールBL1190、デスモジュールBL1265、デスモジュールE1160、デスモジュールE1240、デスモジュールE14などのトリレンジイソシアネート系ポリイソシアネート；スミジュールE21-1、スミジュールE21-2、デスモジュールE22、デスモジュールE23、デスモジュールE25、デスモジュールE2680、デスモジュールE2170、デスモジュールE2265などのジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネート；デスモジュールE27；デスモジュールTPLS2117、クラレンTPLS2007、クラレンTPLS2122などの水添ジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネート；

【0070】エポキシ化合物、エポキシ樹脂、好ましくは脂環式構造含有のエポキシ化合物又は樹脂；1,4-ジ-（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、1,4-ジ-（ヒドロキシメチル）ノルボルナン；1,3,4-トリヒドロキシシクロヘキサン；ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。これらの中でも、スミジュールBL3175、デスモジュールTPLS2759、デスモジュールTPLS2957、デスモジュールTPLS2062、バイヒドロール116などのヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、デスモジュールA

Pステابل、デスモジュールCTステابل、デスモジュールBL1100、デスモジュールBL1265などのトリレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、デスモジュールE2170、デスモジュールE2265などのジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネート、デスモジュールTPLS2117、クラレンTPLS2007、クラレンTPLS2122などの水添ジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネート、デスモジュールTPLS2135、デスモジュールTPLS2078、クラレンUI、クラレンTPLS2147などのイソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート；などのブロック型イソシアネートが好ましい官能基反応性架橋剤の量は、環状オレフィン系重合体100重量部に対して、通常、1~100重量部、好ましくは5~50重量部、さらに好ましくは10~30重量部である。官能基反応性架橋剤をこの範囲の量で使用することによって、感光した後に行う後硬化処理（ポストバーク処理）において、環状オレフィン系重合体中の酸性基又は酸誘導体型残基と反応して、感光性樹脂組成物の硬化物の耐熱性、低誘電性、低吸水性などを向上させることができる。

【0071】さらに本発明の感光性樹脂組成物には、ストリーション（塗布すじあ）の防止、現像性の向上等の目的で、界面活性剤を含有させることができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアarylエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクタフルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレート等のポリオキシエチレンジアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；エフトップEF301、同303、同352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F172、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-430、同FC-431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106〔旭硝子（株）製〕等のフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341〔信越化学工業（株）製〕、ポリフローNo. 57、同95〔共栄社油脂化学工業（株）製〕等の（メタ）アクリル酸共重合体系界面活性剤が挙げられる。上記界面活性剤は、感光性樹脂組成物の固形分100重量部に対して、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下の量で必要に応じて用いられる。

【0072】本発明の感光性樹脂組成物には、耐熱性、耐薬品性を向上する目的で熱酸発生剤を配合することもできる。本発明で用いられる熱酸発生剤は、加熱により

酸を発生する物質である。例えば、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩のごときオニウム塩が挙げられる。これらの中でも、スルホニウム塩およびベンゾチアゾリウム塩が好ましい。スルホニウム塩の具体例としては、4-アセトフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-(ベンジルオキシカルボニルオキシ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-(ベンゾイルオキシ)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート等のアルキルスルホニウム塩；ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のベンジルスルホニウム塩；

【0073】ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のジベンジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3,5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、o-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等の置換ベンジルスルホニウム塩などが挙げられる。

【0074】ベンゾチアゾニウム塩の具体例としては、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロホスフェート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムテトラフルオロボレート、3-(p-メトキシベンジル)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-2-メチルチオベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジル-5-クロロベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート等のベンジルベンゾチアゾリウム塩が挙げられる。これらの熱酸発生剤うち、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジ

ル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、3-ベンジルベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート等が好ましく用いられる。これらの熱酸発生剤は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0075】本発明の感光性樹脂組成物には、基板との密着性を向上させる目的で、密着助剤を含んでもよい。このような密着助剤としては、官能性シランカップリング剤等が挙げられる。該官能性シランカップリング剤の具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。該密着助剤の量は、環状オレフィン系重合体100重量部に対して、通常、20重量部以下、好ましくは0.05~10重量部、特に好ましくは1~10重量部である。

【0076】さらに本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて増感剤、帯電防止剤、保存安定剤、消泡剤、顔料、染料等を含んでもよい。増感剤としては、ベンゾフェノン、アントラキノン、1,2-ナフトキノ、1,4-ナフトキノ、ベンズアントロン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、クロラニル、アデカオプトマーSP100のごときカルボニル化合物；ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、2-ニトロフルオレン、ニトロビレンのごときニトロ化合物；アントラセン、クリセンのごとき芳香族炭化水素；ジフェニルジスルフィドのごときイオウ化合物；ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、テトラシアノエチレンのごとき窒素化合物が挙げられる。保存安定剤としては、ヒドロキノ、メトキシフェノール、p-トープチルカテコール、2,6-ジ-トープチル-p-クレゾールのごときヒドロキシ芳香族化合物；ベンゾキノ、p-トルキノのごときキノ化合物；フェニル- α -ナフチルアミンのごときアミン化合物；4,4'-チオビス(6-トープチル-3-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-トープチルフェノール)のごとき硫黄化合物などが挙げられる。

【0077】本発明の感光性樹脂組成物は、第一発明組成物においては環状オレフィン系重合体、溶解制御剤、光酸発生剤及び架橋剤を必須成分とし、第二発明組成物においては重合性不飽和基を含有する環状オレフィン系重合体、溶解制御剤及び光酸発生剤の他に必要に応じて架橋剤を配合成分とする。さらに第一、第二発明組成物

とも状況により上記の任意成分を加え、均一に混合することによって容易に調製することができる。第一、第二発明組成物とも、通常、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。

【0078】該溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等のエステル類；

【0079】ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の溶媒を用いることもできる。これらの溶媒のうち、溶解性および塗膜の形成のしやすさから、ケトン類、グリコールエーテル類又はアミド類が好ましく用いられる。本発明の感光性樹脂組成物の固形分濃度は、特に限定されないが、通常5~40重量%である。また、上記のようにして調製された感光性樹脂組成物溶液は、0.2~1 μ m程度のフィルタ等を用いて異物などを除去した後、使用に供することが好ましい。

【0080】本発明の感光性樹脂組成物は、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子素子や、液晶

ディスプレイ用カラーフィルタなどの劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面や配線を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための絶縁膜、特に、薄膜トランジスタ型液晶表示素子や集積回路素子の層間絶縁膜等の各種電子部品用硬化膜の材料として好適である。上記各種の硬化膜を形成するには、本発明の感光性樹脂組成物の溶液を上記各種素子の基板表面等に塗布し、加熱し、溶媒を除去して製膜することができる。基板表面への感光性樹脂組成物溶液の塗布方法としては、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の各種の方法を採用することができる。次いでこの塗膜は、加熱（プリベーク：Pre-Bake）される。加熱することによって、溶媒が揮発し、流動性のない塗膜が得られる。加熱条件は、各成分の種類、配合割合等によっても異なるが、通常60~120℃で10~600秒間程度である。

【0081】次に加熱された塗膜に所定パターンマスクを介して光を照射する。光照射を受けた光酸発生剤は酸を生成する。生成した酸が、それまで環状オレフィン系重合体と混ざり合っておりアルカリ水性液を寄せつけにくくしていた溶解制御剤の酸解離性基を酸性官能基に変化せしめるため、アルカリ水性液が容易に環状オレフィン系重合体に接触してこれをアルカリ水性液に分散もしくは溶解せしめることが可能となる。光照射後、必要に応じて加熱（PEB処理：Post Exposure Bake）した後、光照射によりアルカリ水性液に分散性もしくは溶解性となった不要部分をアルカリ性の現像液で洗浄、除去することにより現像する。なお、Post Exposure Bakeを行うことにより、パターン（不要部分の抜け）性が良好になることがある。環状オレフィン系重合体がアルカリ溶解性極性基を有していると、現像液による流出がより容易になるので好ましい。

【0082】パターンを現像するためのアルカリ水性液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、N-メチルピロリドン等の第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナン等の環状アミン類などのアルカリ類の水溶液を用いることができる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒、

界面活性剤等を適量添加した液を現像液として使用することもできる。

【0083】現像時間は、通常30～180秒間である。また現像方法はパドル法、液盛り法、ディッピング法等のいずれでもよい。現像後、流水洗浄を行い、圧縮空気や圧縮窒素で乾燥させることによって、基板上の水分を除去し、パターン状被膜が形成される。その後このパターン状被膜に、必要に応じて高圧水銀灯等による光線を全面照射する。続いて、ホットプレート、オーブン等の加熱装置により、所定温度、例えば150～250℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら5～30分間、オーブン中では30～90分間加熱処理（ポストベーク：Post Bake）をする。ポストベークにより、本第一発明組成物を用いたときは環状オレフィン系重合体と架橋剤とが反応し、本第二発明組成物を用いたときは環状オレフィン系重合体自らが持つ重合性不飽和基により架橋し、さらに架橋剤を添加した場合は第一発明組成物における上記効果も加わって、パターン状架橋被膜を得ることができる。加熱処理は、低酸素雰囲気中、具体的には酸素濃度10ppm以下の雰囲気中で行うことが好ましい。

【0084】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、「部」は、特に断りのない限り「重量部」のことである。

＜試験及び評価方法＞

（1）変性率

環状オレフィン系重合体主鎖の水素添加率及び環状オレフィン系重合体のグラフト変性率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

（2）加水分解率

加水分解後の環状オレフィン系重合体の変性物の加水分解率は、FT-IR、第一級アミンによる修飾後の環状オレフィン系重合体グラフ 変性物の修飾率は $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

（3）分子量

数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）は、ジメチルアセトアミドを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算値として測定した。

（4）誘電率

JIS C6481に準じて、1MHz（室温）での誘電率（ ϵ ）を測定した。

【0085】（5）耐熱寸法安定性

パターン状薄膜を形成したシリコン基板を220℃のオーブンをういて60分間加熱し、加熱前の膜厚に対する加熱後の膜厚の割合が、95%超の場合を○、90～95%の場合を△、90%未満の場合を×とした。

（6）平坦性

塗膜付きの、1μmの段差を有するシリコン酸化膜基板

の最大段差（d）を、接触式の膜厚測定器を用いて測定し、dが5%未満の場合を○、dが5%以上の場合を×として評価した。

（7）透明性

塗膜付きのガラス基板（コーニング7059、コーニング社製）の透過率を、日本分光社製紫外可視近赤外分光光度計（V-570）を用いて400～800nmの波長での最低光線透過率（t）を測定し、tが95%以上の場合を○、tが93%以上で95%未満の場合を△、tが93%未満の場合を×として評価した。

（8）耐熱変色性

上記の塗膜付きガラス基板を220℃のオーブンで60分間加熱した後、このガラス基板の透過率を上記（7）と同様に測定し、加熱前後の変化率（T）を算出し、Tが1%未満の場合を○、Tが2%以上で3%の場合を△、Tが3%以上の場合を×として評価した。

【0086】（9）耐溶剤性

パターン状薄膜を形成したガラス基板（パターン状塗膜を形成したシリコン基板と方法で作製）を70℃のジメチルスルフォキシド中に15分間浸漬して、浸漬後の膜厚と浸漬前の膜厚との差の浸漬前膜厚に対する百分率〔膜厚変化率（S）〕を求める。Sが10%未満の場合を○、Sが10%超の場合を△、膨潤が激しく膜が基板から剥がれた場合を×として評価した。

（10）脱ガス性

塗膜付きの、1μmの段差を有するシリコン酸化膜基板を、樹脂量が一定になる様に1cm角に切り取り、これを230℃×10分の条件で加熱し、発生したガスを冷却したガラストラップ内で捕集した後、ガスクロマトグラフィー/マススペクトロメトリーによって発生ガス成分の総量（G）を測定し、Gが3ppm未満の場合を○、Gが3ppm以上で5ppm未満の場合を△、Gが5ppm以上の場合を×とする基準にて評価した。

【0087】〔合成例1〕重合性不飽和基含有環状オレフィン系重合体の製造

六塩化タングステン、トリイソブチルアルミニウム及びイソブチルアルコールからなる重合触媒と分子量調整剤として1-ヘキセンを用い、8-エチルテトラシクロ〔4.4.0.1².5.1⁷.1⁰〕-3-ードデセン（以下、ETDと略す。）を開環重合した。得られた開環重合体を、各々ニッケルアセチルアセトナートとトリイソブチルアルミニウムの水素添加触媒を用いて水素化し、水素化率が99%以上の開環重合体水素添加物を得た。次いで、オートクレーブ中で開環重合体水素添加物100部、無水マレイン酸150部、及びm-ブチルベンゼン400部とアニソール500部を混合し、135℃に昇温した。この反応容器に、ジクミルペルオキシド15部を10分割し12分間隔で逐次添加した後、3時間反応させた。次いで反応液を大量のイソプロパノール中に滴下し、凝固、乾燥し、無水マレイン酸変性ポリ

マーを得た。Mnは8900、無水マレイン酸変性率は65モル%であった。無水マレイン酸変性ポリマー100部を乾燥したジメチルアセトアミドで溶解させた後、アリルアミン20部を添加して常温にて1時間反応させた。この反応溶液を上記と同様に大量のノルマルヘキサンで凝固、乾燥してアリル変性ポリマー（ポリマー-A）を得た。このポリマー-Aは、FT-IRによる分光分析からアミド基を豊富に含むもので、アリル基含有率が63モル%であった。

【0088】〔合成例2〕環状オレフィン系重合体の製造

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ
[4.4.0.1².5.1⁷.1⁰]-3-ドデセン
250部を窒素置換した反応容器に仕込み、60℃に加熱した。これにトリエチルアルミニウム（1.5モル/l）のトルエン溶液0.62部、tert-C₄H₅OH/CH₃OHで変性（tert-C₄H₅OH/CH₃OH/W=0.35/0.3/1：モル比）したWC1₆溶液（濃度0.05モル/l）3.7部を加え、80℃で3時間攪拌、加熱して開環重合体溶液を得た。重合転化率は90%、Mwは17,000であった。得られた重合体溶液4,000部をオートクレーブに入れ、これにRuHCl(CO){P(C₆H₅)₃}30.4部を加え、水素ガス圧を100kg/cm²、反応温度165℃の条件で3時間攪拌、加熱した。得られた反応溶液を冷却した後、水素ガスを除き、水素添加重合体溶液を得た。得られた水素添加重合体溶液を大量のメタノールに注いで重合体を凝固させた。水素添加率は実質100%であった。乾燥した水素添加重合体100部、N-メチルピロリドン100部、プロピレングリコール500部、水酸化カリウム（8.5%）84.5部を反応器に仕込み、温度190℃で4.5時間攪拌、加熱した。得られた反応溶液を大量の水、テトラヒドロフラン及び塩酸の混合溶液に注いで加水分解物を凝固させた。凝固ポリマーを水洗、乾燥して加水分解ポリマー（ポリマー-B）を得た。加水分解率は96%であった。

【0089】〔合成例3〕溶解制御剤Aの合成

メタクリル酸n-ブチル60部、メタクリル酸20部、イソボニルメタクリレート20部、アゾビスイソブチロニトリル2部、t-ドデシルメルカプタン1.5部およびエチレングリコールジメチルエーテル250部を仕込み、70℃にて6時間重合した。これをノルマルヘキサン中で凝固した後、樹脂分をろ過・真空乾燥してMnが7,300であるメタクリル酸n-ブチル-メタクリル酸メチルランダム共重合体（溶解制御剤A）を得た。

【0090】〔実施例1〕合成例1で得たポリマー-A100部に対して、合成例3で得られた溶解制御剤A25部、光酸発生剤としてトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート〔SP-172 旭電化工業

（株）製〕5部、増感剤としてSP-100〔旭電化工業（株）製〕1部、密着剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1部および界面活性剤〔メガファックF172 大日本インキ化学工業（株）製〕0.05部を、固形分濃度が25重量%となるようにジメチルアセトアミドに溶解した。調製した溶液を0.45μmのミリポアフィルターにてろ過し、シリコン基板上、ガラス基板上、および1μmの段差を有するシリコン酸化膜基板上にそれぞれスピンコートした後、90℃にて2分間ホットプレート上でプリバークして、膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜付きのシリコン基板上に所定のパターンを有するマスクを置き、波長365nm、光強度5mW/cm²の紫外線を空気中で50mJ/cm²のエネルギー量となるように照射した。照射後に110℃のホットプレート上でPEB処理を2分間行った。次いで0.3wt%のテトラメチルアンモニウム水溶液を用いて、25℃×60秒間の現像処理を行った。その後、超純水でリンス処理を1分間行った。こうしてポジ型のパターンを有する薄膜を形成した。このパターンが形成されたシリコン基板と露光・現像処理をしていない塗膜付きのガラス基板および塗膜付きの1μmの段差を有するシリコン酸化膜をホットプレート上で200℃で30分間加熱する事により、パターンおよび塗膜のポストバークを行い、パターン状薄膜を形成したシリコン基板、塗膜付きガラス基板及び塗膜付きのシリコン酸化膜の1μmの段差を有する基板を得た。得られた各種の基板を用いて、誘電率、透明性、耐熱変色性、平坦性、耐熱寸法安定性、耐溶剤性、脱ガス性を評価した。結果を表1に示す。

【0091】〔実施例2〕合成例3で得られた溶解制御剤A25部を、溶解制御剤B〔Di-BOC Bisphenol A、ミドリ化学（株）製、2,2-ビス（4-ブトキシカルボキシフェニル）プロパン〕20部に代えた他は実施例1と同様にして、パターン状薄膜を形成したシリコン基板、塗膜付きガラス基板及び塗膜付きの1μmの段差を有するシリコン酸化膜基板を得た。得られた各種の基板をおよび用いて、誘電率、透明性、耐熱変色性、平坦性、耐熱寸法安定性、耐溶剤性、脱ガス性を評価した。結果を表1に示す。

〔実施例3〕ポリマー-A100部をポリマー-B100部に代え、溶解抑止剤A25部を20部に減じ、トリアリルイソシアネート20部を加える他は実施例1と同様にして、パターン状薄膜を形成したシリコン基板、塗膜付きガラス基板及び塗膜付きの1μmの段差を有するシリコン酸化膜基板を得た。得られた各種の基板をおよび用いて、誘電率、透明性、耐熱変色性、平坦性、耐熱寸法安定性、耐溶剤性、脱ガス性を評価した。結果を表1に示す。

〔実施例4〕トリアリルイソシアネート20部をジペンタエリスリトールヘキサアクリレート〔DPHA、日本

化薬（株）製〕20部に代える他は実施例3と同様にして、パターン状薄膜を形成したシリコン基板、塗膜付きガラス基板及び塗膜付きの1 μ mの段差を有するシリコン酸化膜基板を得た。得られた各種の基板をおよび用いて、誘電率、透明性、耐熱変色性、平坦性、耐熱寸法安定性、耐溶剤性、脱ガス性を評価した。結果を表1に示す。

【0092】〔比較例1〕合成例1で得たポリマーA100部、光酸発生剤として1, 1, 3-トリス（2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル-3-フェニル）プロパン（1モル）と1, 2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸クロリド（1.9モル）との縮合物20重量部、架橋剤としてアルコキシルメチル化メラミン〔CYMEL300、三井サイテック（株）製〕25部、接着助剤としてグリシドキシプロピルトリメトキシシラン5部、界面活性剤〔メガファックF-172、大日本インキ化学工業（株）製〕0.05部をシクロヘキ

サノン550部に混合、溶解後、0.45 μ mのミリボアフィルターにてろ過した。この組成物を用いた他は実施例1と度王朝にしてパターン状薄膜を形成したシリコン基板、塗膜付きガラス基板及び塗膜付きの1 μ mの段差を有するシリコン酸化膜基板を得た。得られた各種の基板をおよび用いて、誘電率、透明性、耐熱変色性、平坦性、耐熱寸法安定性、耐溶剤性、脱ガス性を評価した。結果を表1に示す。

〔比較例2〕比較例1において、ポリマーAに代えてポリマーBを用いた他は比較例1と同様にして、パターン状薄膜を形成したシリコン基板、塗膜付きガラス基板及び塗膜付きの1 μ mの段差を有するシリコン酸化膜基板を得た。得られた各種の基板をおよび用いて、誘電率、透明性、耐熱変色性、平坦性、耐熱寸法安定性、耐溶剤性、脱ガス性を評価した。結果を表1に示す。

【0093】

〔表1〕

	ポリマー		溶解制御剤		光酸発生剤		架橋剤		平坦性	耐熱寸法安定性	耐熱変色性	透明性	耐溶剤性	脱ガス性	誘電率
	種類	部数	種類	部数	種類 *1	部数	種類 *2	部数							
実施例1	A	100	A	25	TASHF	5	—	—	○	○	○	○	○	○	2.48
実施例2	A	100	B	25	TASHF	5	—	—	○	○	○	○	○	○	2.65
実施例3	B	100	A	20	TASHF	5	TAIC	20	○	○	○	○	○	○	2.68
実施例4	B	100	A	20	TASHF	5	DPHA	20	○	○	○	○	○	○	2.74
比較例1	A	100	—	—	NQD	20	CML	25	○	○	×	×	○	×	2.70
比較例2	B	100	—	—	NQD	20	CML	25	○	○	×	×	○	×	2.73

*1 光酸発生剤

TASHF : トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

NQD : 1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル-3-フェニル)プロパン(1モル)と1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸クロリド(1.9モル)との縮合物

*2 架橋剤

TAIC : トリアリールイソシアネート

DPHA : ジペンタエリミトリールヘキサアクリレート

CML : CYMEL300、三井サイテック製、アルコキシルメチル化メラミン

【0094】表1が示すように、本発明例（実施例1～4）は、低誘電特性、耐熱寸法安定性、平坦性、耐熱変色性、透明性、耐溶剤性及び脱ガス性のいずれの特性にも優れる。一方、溶解制御剤を用いていないと、低誘電特性、耐熱寸法安定性、平坦性及び耐溶剤性に優れていても、耐熱変色性、透明性及び脱ガス性に劣った（比較例1、2）。

【0095】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、シリコン基板上などに塗布乾燥し、パターン露光し、その後現像

することによって、平坦性、耐熱性、透明性、耐薬品性等の諸性能に優れるとともに、脱ガス性が良く、低誘電性に優れ、微細なパターン状薄膜を容易に形成することができる。本発明の感光性樹脂組成物によって得られる硬化膜は、絶縁材料として、例えば、半導体素子、発光ダイオード、各種メモリー類のごとき電子素子；ハイブリッドIC、MCM、プリント配線基板等のオーバーコート材；多層回路基板の層間絶縁膜；液晶ディスプレイの絶縁層など各種の電子部品用硬化膜として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

G03F 7/40

H01L 21/027

識別記号

501

FI

G03F 7/40

H01L 21/30

(参考)

501

502R

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA06 AA07 AA08 AA10
AB15 AB16 AB17 AC01 AD03
BC51 BE00 BE10 BG00 CB08
CC20 FA03 FA12 FA17 FA29
2H096 BA11 BA20 EA02 FA01 GA08
HA01
4J002 BC022 BC122 BG012 BG072
BH022 BK001 BK002 CD003
CE001 CK023 EA048 ED056
EE036 EH007 EH078 EH126
EL028 EN137 EP007 EQ017
ER008 EU198 EV066 EV076
EV196 EV216 EV217 EV237
EV297 EW177 FD143 FD148
FD202 FD206 FD207 FD310
GP03 GQ00 GQ01 GQ05